

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006158

International filing date: 30 March 2005 (30.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-105300  
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

13.4.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年    3 月 3 1 日  
Date of Application:

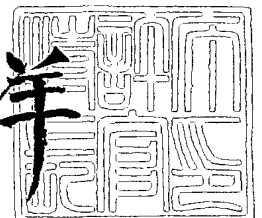
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 1 0 5 3 0 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 1 0 5 3 0 0 ]

出      願      人            東京エレクトロン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    2 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 JP032409  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01L 21/285  
H01L 21/316

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター 東京エレクトロン株式会社内  
【氏名】 高橋 毅

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター 東京エレクトロン株式会社内  
【氏名】 青山 真太郎

【特許出願人】  
【識別番号】 000219967  
【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100099944  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高山 宏志  
【電話番号】 045-477-3234

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 062617  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9606708

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

金属アルコキシド原料とシリコン水素化物原料とを用いて、CVDにより基板上に金属シリケート膜を成膜する成膜方法であって、

成膜の際の基板温度を、前記金属アルコキシド原料が金属水酸化物と所定の間体に分解する温度以上で、かつ前記シリコン水素化物の自己分解温度以下に設定して金属シリケート膜を成膜することを特徴とする成膜方法。

**【請求項 2】**

前記金属アルコキシドはターシャリプトキシル基を配位子とすることを特徴とする請求項 1 に記載の成膜方法。

**【請求項 3】**

前記中間体はイソブチレンであることを特徴とする請求項 2 に記載の成膜方法。

**【請求項 4】**

前記金属アルコキシドはハフニウムテトラターシャリプトキサイド (HTB) であることを特徴とする請求項 2 または請求項 3 に記載の成膜方法。

**【請求項 5】**

前記成膜の際の基板温度は 350℃以上であることを特徴とする請求項 4 に記載の成膜方法。

**【請求項 6】**

前記シリコン水素化物がジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

**【請求項 7】**

前記成膜の際の基板温度は 450℃以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の成膜方法。

**【請求項 8】**

ハフニウムテトラターシャリプトキサイド (HTB) とジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) とを用いて、CVDにより基板上にハフニウムシリケート膜を成膜する成膜方法であって、成膜の際の基板温度を 350～450℃にしたことを特徴とする成膜方法。

**【請求項 9】**

成膜の際に、枚様式成膜装置を用いることを特徴とする請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

**【請求項 10】**

金属アルコキシド原料とシリコン水素化物原料とを用いて、CVDにより基板上に金属シリケート膜を成膜する成膜装置であって、

基板が収容される処理容器と、

金属アルコキシド原料を気化する手段を有し、気化された金属アルコキシド原料とシリコン水素化物原料を前記処理容器まで独立に供給する原料供給系と、

前記気化された金属アルコキシド原料と前記シリコン水素化物原料を前記処理容器内に導入するシャワーヘッドと、

前記基板の温度を、前記金属アルコキシド原料が金属水酸化物と所定の間体に分解する温度以上で、かつ前記シリコン水素化物の自己分解温度以下に制御する温度制御手段とを具備することを特徴とする成膜装置。

**【請求項 11】**

前記金属アルコキシドはターシャリプトキシル基を配位子とすることを特徴とする請求項 10 に記載の成膜装置。

**【請求項 12】**

前記中間体はイソブチレンであることを特徴とする請求項 11 に記載の成膜装置。

**【請求項 13】**

前記金属アルコキシドはハフニウムテトラターシャリプトキサイド (HTB) であることを特徴とする請求項 11 または請求項 12 に記載の成膜装置。

**【請求項 1 4】**

前記温度制御手段は、成膜の際の基板温度を 3 5 0℃以上に制御することを特徴とする請求項 1 3 に記載の成膜装置。

**【請求項 1 5】**

前記シリコン水素化物がジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) であることを特徴とする請求項 1 0 から請求項 1 4 のいずれか 1 項に記載の成膜装置。

**【請求項 1 6】**

前記温度制御手段は、成膜の際の基板温度を 4 5 0℃以下に制御することを特徴とする請求項 1 5 に記載の成膜装置。

**【請求項 1 7】**

前記シャワーヘッドは、前記金属アルコキシド原料と前記シリコン水素化物とをそれぞれ独立に前記処理容器内に導入することを特徴とする請求項 1 0 から請求項 1 6 のいずれか 1 項に記載の成膜装置。

**【請求項 1 8】**

前記シャワーヘッドの温度を制御するシャワーヘッド温度制御手段をさらに具備することを特徴とする請求項 1 0 から請求項 1 7 のいずれか 1 項に記載の成膜装置。

**【請求項 1 9】**

前記シャワーヘッド温度制御手段は、前記シャワーヘッドを前記金属アルコキシド原料および前記シリコン水素化物の自己分解温度以下に制御することを特徴とする請求項 1 8 に記載の成膜装置。

**【請求項 2 0】**

ハフニウムテトラターシャリプトキサイド (HTB) とジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) とを用いて、CVDにより基板上にハフニウムシリケート膜を成膜する成膜装置であって、

基板が収容される処理容器と、

ハフニウムテトラターシャリプトキサイド (HTB) を気化する手段を有し、気化されたハフニウムテトラターシャリプトキサイド (HTB) とジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) を前記処理容器まで独立に供給する原料供給系と、

前記気化されたハフニウムテトラターシャリプトキサイド (HTB) とジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) を前記処理容器内に導入するシャワーヘッドと、

前記基板の温度を、3 5 0～4 5 0℃の範囲に制御する温度制御手段とを具備することを特徴とする成膜装置。

**【請求項 2 1】**

前記シャワーヘッドは、前記ハフニウムテトラターシャリプトキサイド (HTB) と前記ジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) とをそれぞれ独立に前記処理容器内に導入することを特徴とする請求項 2 0 に記載の成膜装置。

**【請求項 2 2】**

前記シャワーヘッドの温度を制御するシャワーヘッド温度制御手段をさらに具備することを特徴とする請求項 2 0 または請求項 2 1 に記載の成膜装置。

**【請求項 2 3】**

前記シャワーヘッド温度制御手段は、前記シャワーヘッドを前記ハフニウムテトラターシャリプトキサイド (HTB) および前記ジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) の自己分解温度以下に制御することを特徴とする請求項 2 2 に記載の成膜装置。

**【請求項 2 4】**

シリコン基板上にゲート絶縁膜を形成しその上にゲート電極を形成してなる半導体装置のゲート絶縁膜の形成方法であって、

シリコン基板上に、シリコン酸化膜または窒素を含有するシリコン酸化膜をベース絶縁膜として形成する第 1 工程と、

前記ベース絶縁膜上に金属シリケートからなる高誘電体膜を形成する第 2 工程とを含み、

前記第 2 工程を、請求項 1 から請求項 9 のいずれかの成膜方法を用いて実行することを

特徴とするゲート絶縁膜の形成方法。

【請求項 2 5】

前記ベース絶縁膜は、紫外線で励起された酸素ラジカルによってシリコン基板を酸化することにより形成することを特徴とする請求項 2 4 に記載のゲート絶縁膜の形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】成膜方法および成膜装置、ならびにゲート絶縁膜の形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゲート絶縁膜として好適なハフニウムシリケート膜等の金属シリケート膜を成膜する成膜方法および成膜装置、ならびにそのような金属シリケート膜を適用した、半導体装置におけるゲート絶縁膜に関する。

【背景技術】

【0002】

近時、LSIの高集積化、高速化の要請からLSIを構成する半導体素子のデザインルールが益々微細化されており、それにとまってCMOSデバイスにおいては、ゲート絶縁膜が $\text{SiO}_2$ 容量換算膜厚のEOT (Equivalent Oxide Thickness) で1.5nm程度以下の値が要求されている。このような薄い絶縁膜をゲートリーク電流を増加させずに実現する材料として高誘電率材料、いわゆるHigh-k材料が注目されている。

【0003】

高誘電率材料をゲート絶縁膜として用いる場合は、シリコン基板との相互拡散がなく、熱力学的に安定である必要があり、その観点からハフニウム、ジルコニウムあるいはランタン系元素の酸化物またはその金属シリケートが有望視されている。

【0004】

近年ハフニウムシリケート ( $\text{HfSiO}_x$ )、ジルコニウムシリケート ( $\text{ZrSiO}_x$ ) など、金属シリケート膜のCMOSロジックデバイス評価が精力的に進められ、その高いキャリア移動度により、次世代ゲート絶縁膜の候補として大きな期待が寄せられている。

【0005】

従来、金属シリケート膜をCVDにより成膜する場合、原料として、金属アルコキシド原料に加えてシリコン源としてテトラエトキシシラン (TEOS) やシロキサン化合物を用いる方法が知られている (例えば特許文献1, 2)。

【0006】

また、シリコン源としてシリコン水素化物などの無機化合物原料を用いる方法も知られており、例えば、ハフニウムシリケート膜の成膜方法として、ハフニウムテトラターシャリブトキサイド (HTB) とジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) とを原料に用いたバッチ式の縦型炉を用いる技術が半導体先端テクノロジーズ (Semiconductor Leading Edge Technologies Inc.) より公表されている (非特許文献1)。

【0007】

このようなバッチ式の縦型炉の場合、ガス導入口付近の温度が高くなると、原料ガスが活性化されて酸化物が堆積しガス導入口が詰まるおそれがあるため、ハフニウムシリケートの成膜を280℃程度の比較的低い温度で行っている。

【0008】

しかしながら、このような低い温度で成膜を行う場合には、ハフニウム原料として用いられるHTBの分解が不十分となり、炭素を多く含む未分解物が膜中に取り込まれ、これが膜特性に影響を与え、十分な絶縁特性が得られなくなるおそれがある。

【0009】

従来は、これを回避するために金属シリケート成膜後に膜を酸素ラジカルやオゾンに曝す改質工程を追加し、膜中の炭素濃度を減少させていたが、この工程により金属シリケート膜の下地であるシリコン基板が酸化され、ゲート絶縁膜としての換算膜厚 (EOT) を増加させてしまう新たな不都合を誘起する。

【特許文献1】特開2002-343790号公報

【特許文献2】特開2003-82464号公報

【非特許文献1】Aoyama et al. International Workshop on Gate Insulator 2003 November 7, 2003

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0 0 1 0】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、良好な金属シリケート膜を成膜することができる成膜方法および成膜装置を提供することを目的とする。また、このような成膜方法を含むゲート絶縁膜の形成方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0 0 1 1】

本発明者らは上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、金属アルコキシド原料とシリコン水素化物原料とを用いて、CVDにより金属シリケート膜を成膜する際に、金属アルコキシド原料が金属水酸化物と所定の間媒体に分解する温度以上であれば、膜中への原料由来の炭化物が残存し難くなり、絶縁性が高まることを見出した。また、このような反応を促進させるため、単に温度を上げて所定温度以上になると、シリコン水素化物の自己分解が生じ、シリコン-シリコン結合が生じてかえって絶縁性が低下し、膜の表面粗さも大きくなることを見出した。また、金属アルコキシド原料としてハフニウムテトラターシャリプトキサイド (HTB) を用い、シリコン水素化物としてジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) を用いて、CVDによりハフニウムシリケート膜を成膜する場合には、350～450℃であれば、好ましい中間体への分解が生じ、かつジシランの自己分解が生じないことを見出した。

## 【0 0 1 2】

本発明はこのような知見に基づいて完成されたものであり、本発明の第1の観点では、金属アルコキシド原料とシリコン水素化物原料とを用いて、CVDにより基板上に金属シリケート膜を成膜する成膜方法であって、成膜の際の基板温度を、前記金属アルコキシド原料が金属水酸化物と所定の間媒体に分解する温度以上で、かつ前記シリコン水素化物の自己分解温度以下に設定して金属シリケート膜を成膜することを特徴とする成膜方法を提供する。

## 【0 0 1 3】

本発明の第2の観点では、ハフニウムテトラターシャリプトキサイド (HTB) とジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) とを用いて、CVDにより基板上にハフニウムシリケート膜を成膜する成膜方法であって、成膜の際の基板温度を350～450℃にしたことを特徴とする成膜方法を提供する。

## 【0 0 1 4】

本発明の第3の観点では、金属アルコキシド原料とシリコン水素化物原料とを用いて、CVDにより基板上に金属シリケート膜を成膜する成膜装置であって、基板が収容される処理容器と、金属アルコキシド原料を気化する手段を有し、気化された金属アルコキシド原料とシリコン水素化物原料を前記処理容器まで独立に供給する原料供給系と、前記気化された金属アルコキシド原料と前記シリコン水素化物原料を前記処理容器内に導入するシャワーヘッドと、前記基板の温度を、前記金属アルコキシド原料が金属水酸化物と所定の間媒体に分解する温度以上で、かつ前記シリコン水素化物の自己分解温度以下に制御する温度制御手段とを具備することを特徴とする成膜装置を提供する。

## 【0 0 1 5】

本発明の第4の観点では、ハフニウムテトラターシャリプトキサイド (HTB) とジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) とを用いて、CVDにより基板上にハフニウムシリケート膜を成膜する成膜装置であって、基板が収容される処理容器と、ハフニウムテトラターシャリプトキサイド (HTB) を気化する手段を有し、気化されたハフニウムテトラターシャリプトキサイド (HTB) とジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) を前記処理容器まで独立に供給する原料供給系と、前記気化されたハフニウムテトラターシャリプトキサイド (HTB) とジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) を前記処理容器内に導入するシャワーヘッドと、前記基板の温度を、350～450℃の範囲に制御する温度制御手段とを具備することを特徴とする成膜装置を提供する。



## 【0016】

本発明の第5の観点では、シリコン基板上にゲート絶縁膜を形成しその上にゲート電極を形成してなる半導体装置のゲート絶縁膜の形成方法であって、シリコン基板上に、シリコン酸化膜または窒素を含有するシリコン酸化膜をベース絶縁膜として形成する第1工程と、前記ベース絶縁膜上に金属シリケートからなる高誘電体膜を形成する第2工程とを含み、前記第2工程を、上記第1の観点または第2の観点の成膜方法を用いて実行することを特徴とするゲート絶縁膜の形成方法を提供する。

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明によれば、金属アルコキシド原料とシリコン水素化物原料とを用いて、基板上にCVDにより金属シリケート膜を成膜するにあたり、成膜の際の基板温度を、前記金属アルコキシド原料が金属水酸化物と所定の中間体に分解する温度以上で、かつ前記シリコン水素化物の自己分解温度以下に設定するので、膜中に炭素が残存し難く、しかも膜中にシリコン-シリコン結合が生じ難いので、絶縁性が良好でかつ表面粗さの小さい良質な金属シリケート膜を成膜することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0018】

以下、添付図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

図1は本発明に係る成膜方法の一実施形態を実施するための成膜装置を示す断面図である。この成膜装置100は、気密に構成された略円筒状のチャンバー1を有しており、その中には被処理体であるSi基板（ウエハ）Wを水平に支持するためのサセプタ2がその中央下部に設けられた円筒状の支持部材3により支持された状態で配置されている。このサセプタ2はAlN等のセラミックスからなっている。また、サセプタ2にはヒーター5が埋め込まれており、このヒーター5にはヒーター電源6が接続されている。一方、サセプタ2の上面近傍には熱電対7が設けられており、熱電対7の信号はコントローラ8に伝送されるようになっている。そして、コントローラ8は熱電対7の信号に応じてヒーター電源6に指令を送信し、ヒーター5の加熱を制御してSiウエハWを所定の温度に制御するようになっている。

## 【0019】

なお、チャンバー1の内壁、およびサセプタ2および支持部材3の外周には、付着物が堆積することを防止するための石英ライナー9が設けられている。石英ライナー9とチャンバー1の壁部との間にはパージガス（シールドガス）を流すようになっている。これにより壁部へ付着物が堆積することが防止されコンタミネーションが防止される。

## 【0020】

チャンバー1の天壁1aには、円形の孔1bが形成されており、そこからチャンバー3内へ突出するシャワーヘッド10が嵌め込まれている。シャワーヘッド10は、後述するガス供給機構30から供給された成膜用のガスをチャンバー1内に吐出するためのものであり、その上部には金属原料ガスであるハフニウムテトラターシャリプトキサイド（HTB）が導入される第1の導入路11と、シリコン水素化物であるジシラン（ $\text{Si}_2\text{H}_6$ ）ガスが導入される第2の導入路12とを有している。シャワーヘッド10の内部には上下2段に円盤状の空間13、14が水平に設けられている。上側の空間13には第1の導入路11が繋がっており、この空間13から第1のガス吐出路15がシャワーヘッド10の底面まで延びている。下側の空間14には第2の導入路12が繋がっており、この空間14から第2のガス吐出路16がシャワーヘッド10の底面まで延びている。すなわち、シャワーヘッド10は、HTBガスと $\text{Si}_2\text{H}_6$ ガスとが混じることなくそれぞれ独立してガス吐出路15および16から吐出するポストミックスタイプとなっている。

## 【0021】

チャンバー1の底壁1cには、下方に向けて突出する排気室21が設けられている。排気室21の側面には排気管22が接続されており、この排気管22には排気装置23が接続されている。そしてこの排気装置23を作動させることによりチャンバー1内を所定の

真空度まで減圧することが可能となっている。

【0022】

チャンバー 1 の側壁には、ウエハ搬送室（図示せず）との間でウエハ W の搬入出を行うための搬入出口 24 と、この搬入出口 24 を開閉するゲートバルブ 25 とが設けられている。

【0023】

ガス供給機構 30 は、ハフニウム原料である液体の HTB を貯留する HTB タンク 31 と、キャリアガスである  $N_2$  ガスを供給する  $N_2$  ガス供給源 37 と、シリコン源の原料である  $Si_2H_6$  ガスを供給する  $Si_2H_6$  ガス供給源 43 とを有している。

【0024】

HTB タンク 31 には He ガス等の圧送ガスが導入され、その中の液体状の HTB が配管 33 を介して気化ユニット 35 に導かれる。気化ユニット 35 で気化された HTB は、 $N_2$  ガス供給源 37 から配管 39 を介して気化ユニット 35 に導入された  $N_2$  ガスによって配管 41 を搬送され、シャワーヘッド 10 の第 1 の導入路 11 に導かれる。なお、配管 41 およびシャワーヘッド 10 には、気化した後の HTB が自己分解しない程度の温度に加熱する図示しない加熱ヒーターが設けられている。

【0025】

$Si_2H_6$  ガス供給源 43 には、配管 44 が接続されており、 $Si_2H_6$  ガス供給源 43 からの  $Si_2H_6$  ガスは配管 44 を搬送されてシャワーヘッド 10 の第 2 の導入路 12 に導かれる。

【0026】

なお、気体を搬送する配管 39、44 には、マスフローコントローラ 47 およびマスフローコントローラ 47 を挟んで 2 つのバルブ 48 が設けられている。また、配管 41、44 からは、それぞれ排気ラインに繋がるプリフローライン 45、46 が分岐している。また、配管 41、44 のシャワーヘッド 10 近傍、およびプリフローライン 45、46 の分岐点近傍には、バルブ 50 が設けられている。さらに、液体を搬送する配管 33 には、液体マスフローコントローラ 49 が設けられている。

【0027】

このように構成された成膜装置においては、まず、チャンバー 31 内を排気して圧力を 400 Pa 程度とし、ヒーター 5 により Si ウエハ W を所定の温度に加熱する。

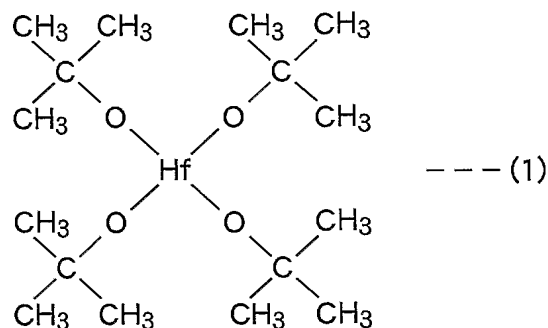
【0028】

この状態で HTB タンク 31 からの HTB を気化ユニット 35 で気化させて、プリフローライン 45 に流し、 $Si_2H_6$  ガス供給源 43 からの  $Si_2H_6$  ガスをプリフローライン 46 に流して所定時間プリフローを行った後、バルブ 50 を切り換えて、ガス化した HTB を第 1 の導入路 11 へ供給し、 $Si_2H_6$  ガスを第 2 の導入路 12 へ供給して、それぞれ、第 1 のガス吐出路 15 および第 2 のガス吐出路 16 から吐出し、成膜を開始する。この場合に、配管 41 およびシャワーヘッド 10 内で HTB は、図示しないヒーターにより、気化されてはいるが自己分解しない温度に加熱される。そして、加熱されたウエハ W 上で HTB ガスと  $Si_2H_6$  ガスの反応が生じ、Si ウエハ W 上にハフニウムシリケート膜が成膜される。

【0029】

すなわち、HTB の分子構造は、以下の (1) に示す構造の通りであり、分子の中心にある Hf 原子は 4 つの O 原子と結合しており、各 O 原子にターシャリブチル基が結合している。このように HTB は分子中に O 原子を含んでいるため、酸化剤を用いることなく  $Si_2H_6$  ガスとの反応によりハフニウムシリケート膜を形成することができる。

## 【化1】



## 【0030】

この際のガス流量は、HTB: 0.2~1 L/min、N<sub>2</sub> ガス: 0.5~2 L/min、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ガス: 40 mL/min 程度が例示される。また、成膜の際のチャンバー1内の圧力は、40~400 Pa が例示される。

## 【0031】

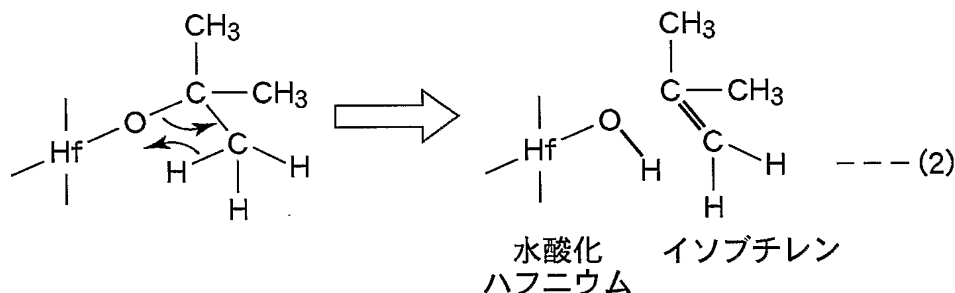
この際の成膜温度すなわちウエハ温度は、HTBの熱分解特性およびSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ガスの熱分解特性を考慮して決定する必要がある。

## 【0032】

まず、HTBの分解特性について説明する。

図2はHTBの熱分解特性を示す赤外吸収スペクトル図である。この図に示すように、成膜温度が低い場合には、ターシャリブチル基 (t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) が多く発生する。t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> は炭素分が多く、揮発しにくいいため、これが多いと膜中の炭素不純物となって特性に悪影響を与えるものと考えられる。これに対し、成膜温度が上昇するに従って、t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> が徐々に低下し、イソブチレンが増加する。これは、以下の(2)式に示す反応により、HTBが水酸化ハフニウムとイソブチレンに分解したためと考えられる。

## 【化2】



## 【0033】

このように水酸化ハフニウムが生成される反応が優勢になると、必然的にHfO<sub>2</sub>の生成量が増加し、炭素不純物の少ないハフニウムシリケート膜が生成される。図3はウエハ温度を変化させた場合における、HTBを300秒間供給した際のウエハ上のHfO<sub>2</sub>の膜厚の変化を示す図である。なお、この際の圧力は40 Paおよび200 Paとした。この図に示すように、ウエハ温度(成膜温度)が350℃付近までHfO<sub>2</sub>の膜厚が上昇し、それ以上で飽和することから、350℃以上で成膜を行うことにより上記反応が十分に生じ、膜中の炭素不純物が少なくなるものと考えられる。また、図4に、種々の温度でSiO<sub>2</sub>膜付きのウエハにHTBを300秒間供給した際の膜の表面状態のSEM写真を示す。この図に示すように温度が350℃を超えると、表面粗さが小さくなっていることから、上記反応が生じることにより、膜中の炭素不純物が少なくなるのみならず、膜の表面粗さも小さくなることが確認された。

## 【0034】

図5は図1の装置を用いてウエハ温度360℃でハフニウムシリケート膜を成膜した場合における膜厚方向の各元素の濃度を示す図であり、図6は従来のバッチ式縦型炉を用いて炉体温度すなわちウエハ温度280℃でハフニウムシリケート膜を成膜した場合における膜厚方向の炭素原子濃度を示す図である。これらの図に示すように、従来のバッチ式縦型炉を用いて280℃でハフニウムシリケート膜を成膜した場合には、成膜直後の炭素原子濃度は $5 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ であるのに対し、図1の装置を用いて360℃でハフニウムシリケート膜を成膜した場合には、成膜直後の炭素原子濃度は $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ と280℃の場合の1/5に減少することが確認された。

#### 【0035】

次に、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  ガスの分解特性について説明する。

図7の(a)～(c)は、基板温度を360℃、495℃、542℃とし、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  ガスの流量を40mL/minとしてハフニウムシリケート膜を成膜した場合のXPSスペクトル(検出角度15度)を示す図である。なお、膜厚は上記それぞれの温度条件で、10.1nm、8.3nm、8.4nmである。この図に示すように、495℃では100eV付近にSi-Si結合に対応するピークが認められ、542℃ではそのピークが顕著なものとなっているが、360℃ではこのようなピークは見られない。このことから、495℃以上で膜中にSi-Si結合が生じていることが確認された。

#### 【0036】

図8の(a)～(e)は、それぞれ基板温度を360℃、405℃、450℃、495℃、542℃とし、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  ガス流量を変化させた場合の、ハフニウムシリケート膜の組成の変化を示す図である。この図から、温度が495℃以上では $\text{Si}_2\text{H}_6$  ガス流量の増加にともなって酸素の比率が低下するが、450℃以下ではこのような現象が生じないことがわかる。このことから495℃以上では膜中にSi-Si結合が生じていることが予想される。

#### 【0037】

このSi-Si結合は、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  の自己分解反応が生じたことを示すものであり、このような自己分解反応が生じてSi-Si結合が増加することにより、ハフニウムシリケート膜の絶縁性が低下する。上記結果より、成膜の際の基板温度は、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  に自己分解が生じない450℃以下が好ましいことが確認された。

#### 【0038】

図9はハフニウムシリケート膜を極薄 $\text{SiO}_2$  付きウエハ上に成膜した際の表面粗さを示す。比較のため、ウエハ上に直接ハフニウムシリケート膜を成膜した場合(温度495℃、流量40mL/min)の表面粗さ、およびウエハ自体の表面粗さも示す。成膜圧力は40Paである。ウエハ上の極薄 $\text{SiO}_2$  は、実際のゲート絶縁膜のベース絶縁膜(インターフェイス層)を想定して、下地の極薄膜は紫外線励起 $\text{O}_2$  ラジカルによるシリコン基板酸化により形成し、 $\text{N}_2$  ラジカルによる後窒化処理をしている。この図に示すように、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  の自己分解反応が生じない基板温度360℃の場合には、流量40mL/minにおいてRaで0.14nmというSiウエハと同じレベルの極めて良好な表面粗さが得られているのに対し、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  の自己分解反応が生じている基板温度495℃の場合には、同じ流量40mL/minにおいて平均表面粗度Raで0.23nmと表面粗さが大きくなり、流量を200mL/minに増加することにより、Raで1.4nmと顕著な表面荒れが見られた。このことから、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  の自己分解反応を抑制することにより、ハフニウムシリケート膜の表面粗さも良好になることが確認された。なお、ウエハ上に直接ハフニウムシリケート膜を成膜した場合には表面粗さがRaで0.43nmと極薄 $\text{SiO}_2$  付きウエハの場合よりも粗いものとなった。

#### 【0039】

以上から、本実施形態におけるHTBと $\text{Si}_2\text{H}_6$  ガスを用いたハフニウムシリケート膜の成膜において、成膜の際の基板温度は、ハフニウムアルコキシド原料であるHTBが水酸化物ハフニウムとイソブチレンに分解する温度以上で、かつシリコン水素化物である $\text{Si}_2\text{H}_6$  の自己分解温度以下に設定する。具体的には350～450℃が好ましい。こ

れにより、炭素不純物が少なく、絶縁性が高く、表面粗さの小さい、良質なハフニウムシリケート膜を成膜することができ、ゲート絶縁膜として適したものとなる。

#### 【0040】

従来のバッチ式縦型炉では、ガスを炉内に導入した時点で加熱されるため、炉内の設定温度が高すぎるとウエハに達するまでに所定の反応が生じてしまう不都合があるため、炉体温度（すなわちウエハ温度）を280℃程度と低い温度に設定せざるを得なかったのに対し、本実施形態においては、枚様式成膜装置を用いているため、SiウエハWのみを成膜温度に加熱することが可能であるから、シャワーヘッド10やSiウエハWに達するまでの空間の温度を低くして、SiウエハW上のみで所定の反応を生じさせることができ、ウエハ温度を350℃以上という高い温度に設定することが可能となる。

#### 【0041】

また、このような枚様式成膜装置において、配管41およびシャワーヘッド10の温度は、金属アルコキシド原料であるHTBの自己分解温度よりも低く設定されているのでHTBがSiウエハ上に到達する前に分解することが防止され、SiウエハWで確実に所望の反応を生じさせることができる。

#### 【0042】

また、シャワーヘッド10はポストミックスタイプであり、シャワーヘッド10内ではHTBとSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスが混合しないため、原料分解を抑制するシャワーヘッド温度制御のマージンを広くすることができる。

#### 【0043】

このようにして所定の膜厚のハフニウムシリケート膜を成膜後、チャンバー1内の圧力を調整し、ゲートバルブ25を開放して搬入出口24からSiウエハWを搬出し、1枚のウエハの熱処理が終了する。

#### 【0044】

なお、本発明は上記実施形態に限定されることなく種々変形可能である。例えば、上記実施形態では、成膜原料としてHTBを用いたが、これに限らず他のハフニウムアルコキシド原料、例えば、ハフニウムテトライソプロポキサイド、ハフニウムテトラノルマルブトキサイドを用いてもよい。また、上記実施形態ではハフニウムシリケート膜を形成する場合について示したが、他の金属のシリケートを形成する場合にも適用することができ、その場合にはその金属を含むアルコキシド原料を用いればよい。例えばジルコニウムシリケートを成膜する場合にも適用することができ、その場合にはジルコニウムテトラターシャリブトキサイド（ZTB）を用いることができる。さらには、ランタン系元素の金属シリケートを成膜する場合にも適用可能である。さらに、上記実施形態ではシリコン水素化物としてジシランを用いたが、モノシラン等の他のシリコン水素化物であってもよい。

#### 【0045】

半導体装置のゲート絶縁膜として本発明の金属シリケート膜を成膜する際には、シリコン基板との良好な界面状態を保つため、予め極薄（0.5nm以下）のベース絶縁膜（インターフェイス膜）を形成しておくことが好ましい。このベース絶縁膜を形成する場合には数原子層の成長を制御する必要がある、紫外線（UV）励起O<sub>2</sub>ラジカルによる基板酸化の手法により極薄SiO<sub>2</sub>膜を形成することが好ましい。この場合に、N<sub>2</sub>ラジカルによる後窒化処理をして極薄SiO<sub>2</sub>膜に窒素を含有させてもよい。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0046】

本発明によれば、良質な金属シリケート膜が成膜されるので、半導体分野に対する利用価値が高い。特に、本発明により得られたハフニウムシリケートは半導体装置のゲート絶縁膜として好適である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0047】

【図1】本発明に係る成膜方法の一実施形態を実施するための成膜装置を示す断面図

。

【図2】HTBの熱分解特性を示す赤外吸収スペクトル図。

【図3】ウエハ温度を変化させた場合における、HTBを300秒間供給した際のウエハ上の $\text{HfO}_2$ の膜厚の変化を示す図。

【図4】種々のウエハ温度における、HTBを300秒間供給した際の膜の表面状態のSEM写真。

【図5】図1の装置を用いてウエハ温度360℃でハフニウムシリケート膜を成膜した場合における膜厚方向の各元素の濃度を示す図。

【図6】従来のバッチ式縦型炉を用いてウエハ温度280℃でハフニウムシリケート膜を成膜した場合における膜厚方向の炭素原子濃度を示す図。

【図7】基板温度を360℃、495℃、542℃とし、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ ガスの流量を40 mL/minとしてハフニウムシリケート膜を成膜した場合のXPSスペクトル（検出角度15度）を示す図。

【図8】基板温度を360℃、405℃、450℃、495℃、542℃とし、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ ガス流量を変化させた場合の、ハフニウムシリケート膜の組成の変化を示す図。

【図9】ウエハ温度および $\text{Si}_2\text{H}_6$ ガス流量を変化させた場合のウエハ上に成膜されたハフニウムシリケート膜の表面粗さ（平均表面粗度Ra）を示す図。

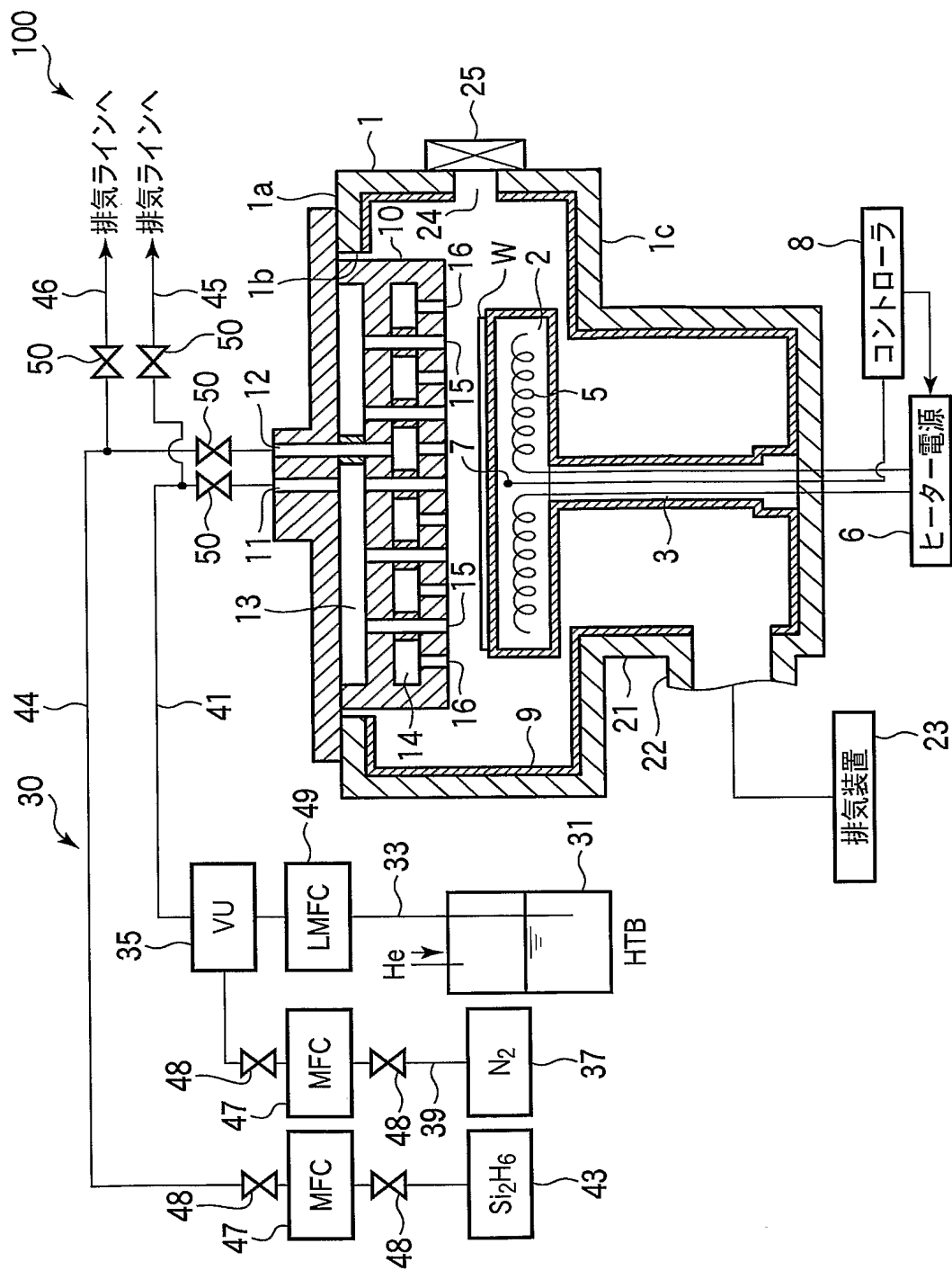
【符号の説明】

【0048】

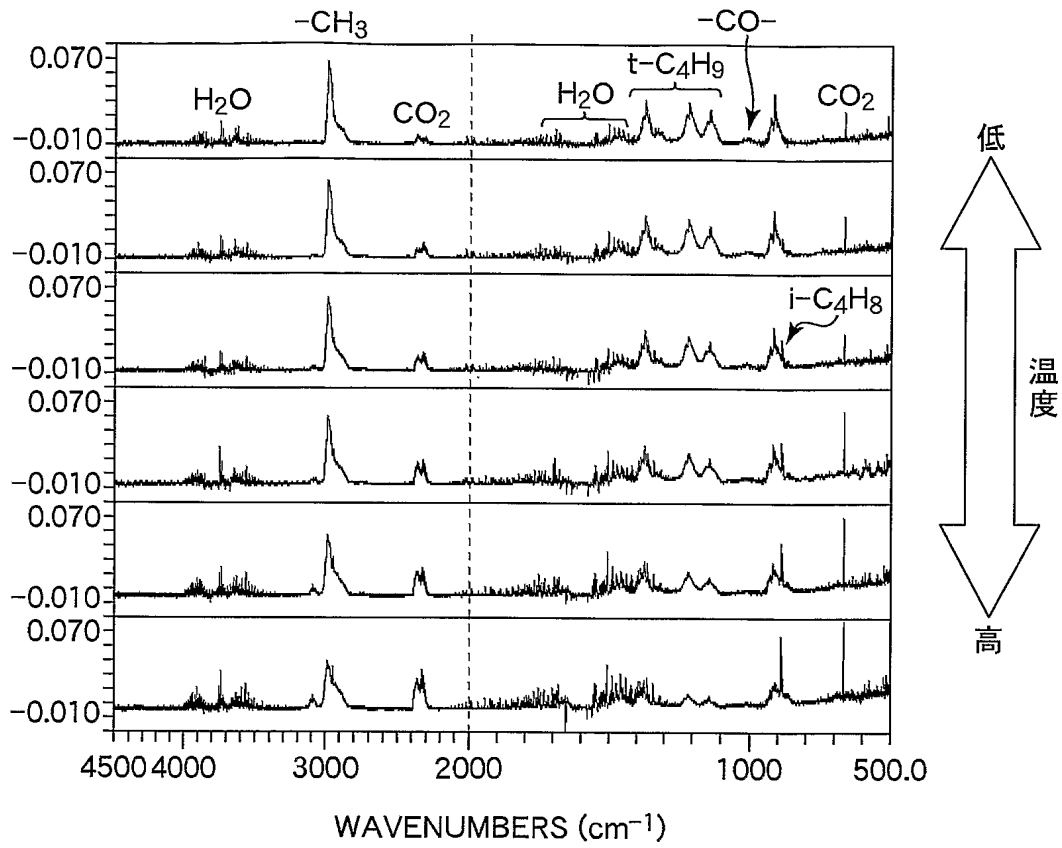
- 1…チャンバー
- 2…サセプタ
- 5…ヒーター
- 6…ヒーター電源
- 7…熱電対
- 8…コントローラ
- 10…シャワーヘッド
- 30…ガス供給系
- 31…HTBタンク
- 35…気化ユニット
- 43… $\text{Si}_2\text{H}_6$ ガス供給源
- 100…成膜装置
- W…Siウエハ

【書類名】 図面

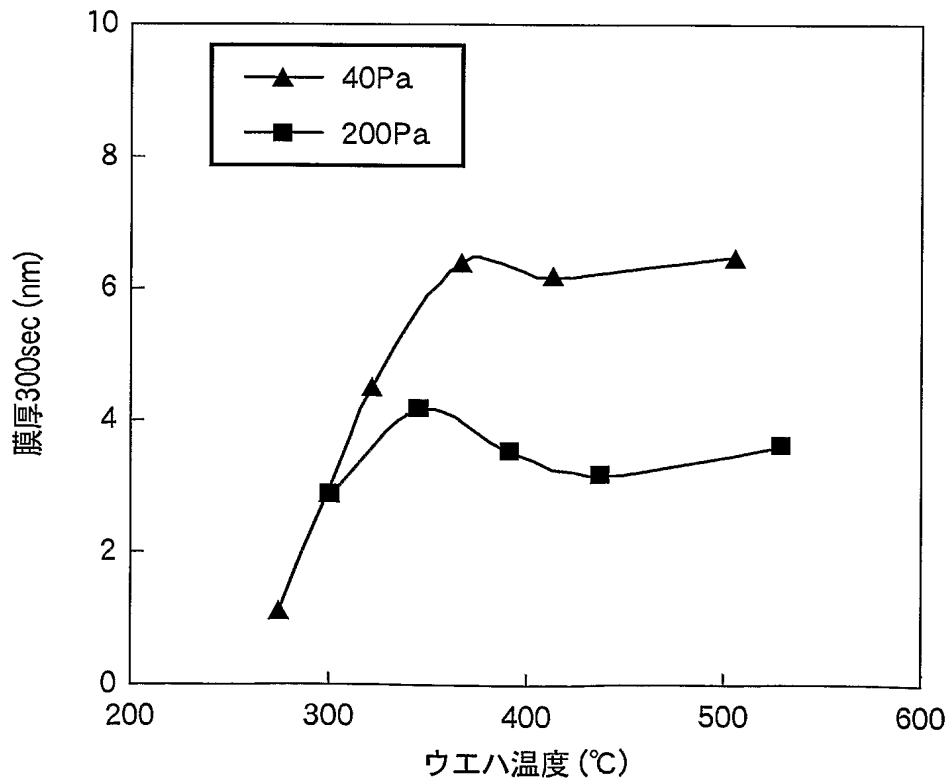
【図 1】



【図 2】

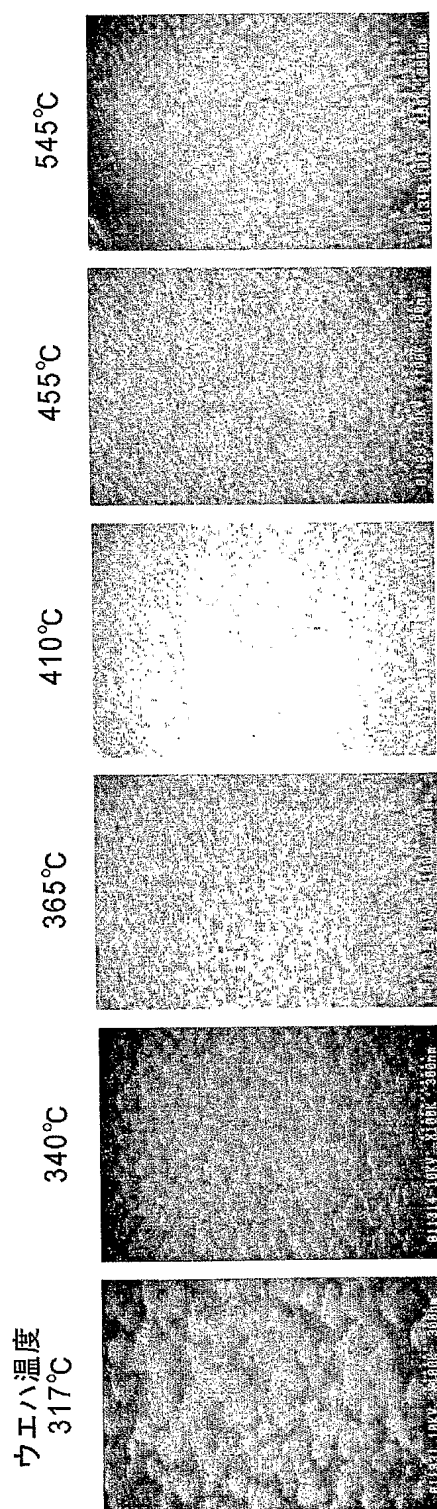


【図 3】

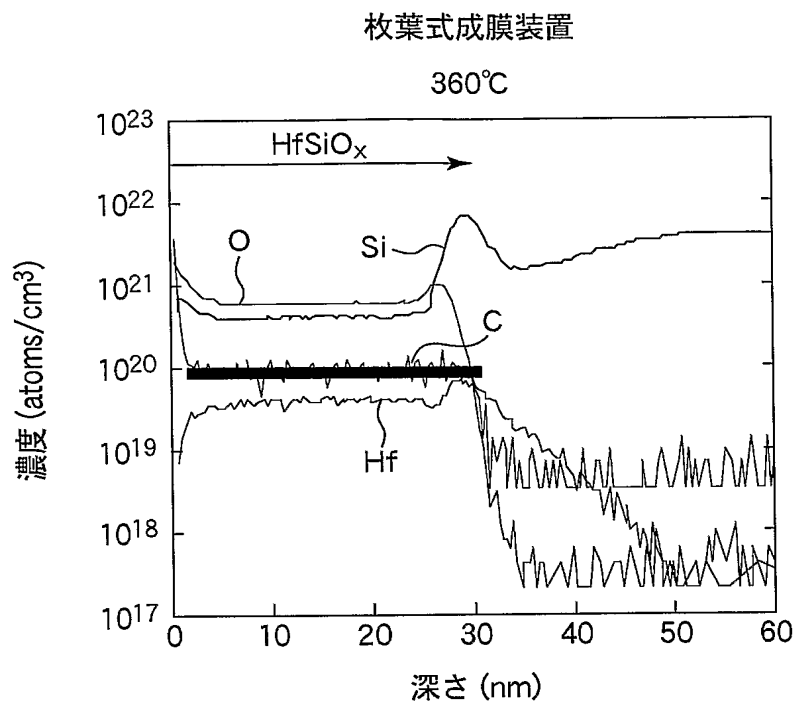




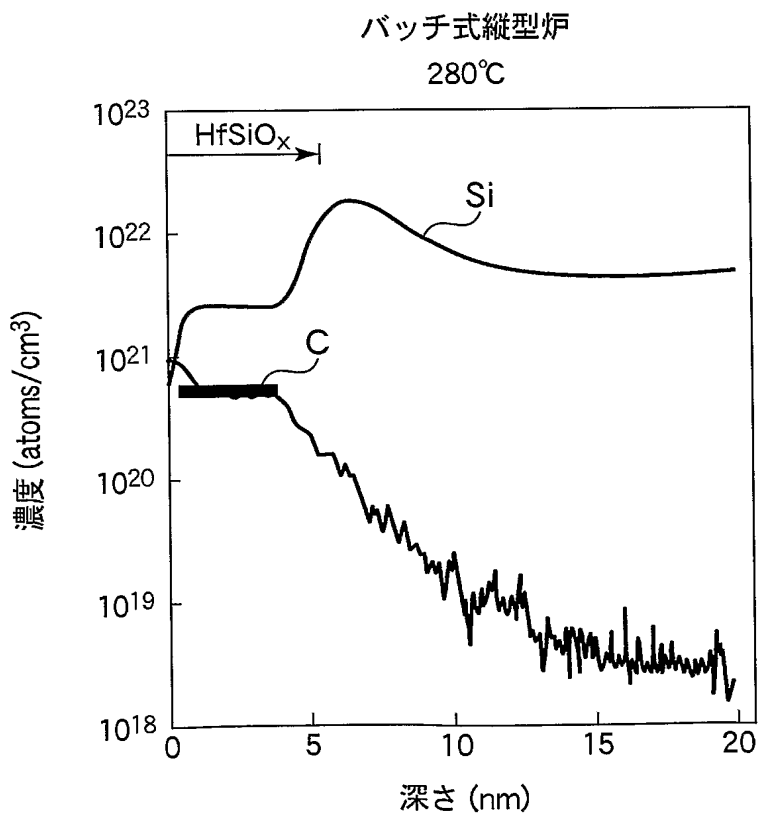
【図 4】



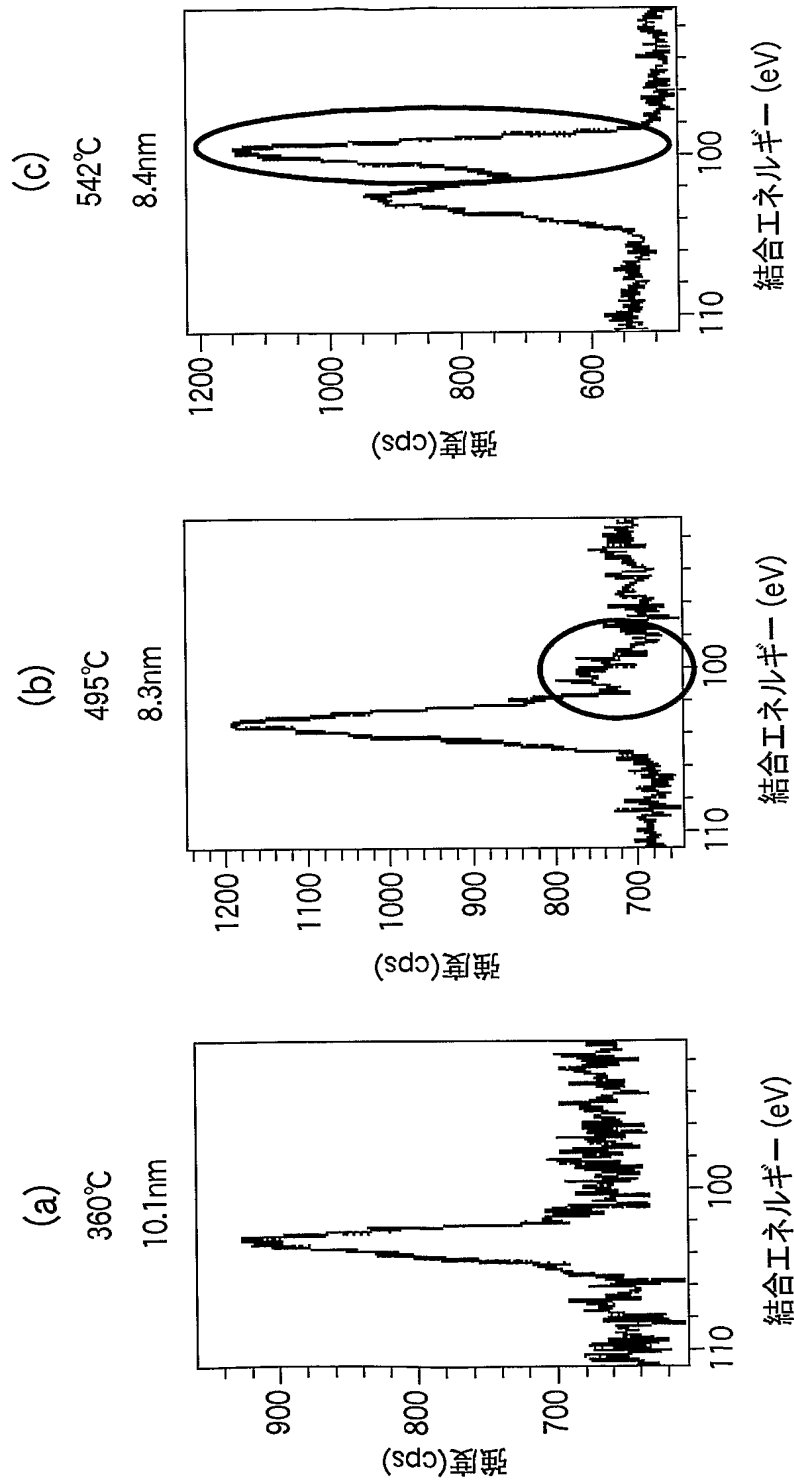
【図 5】



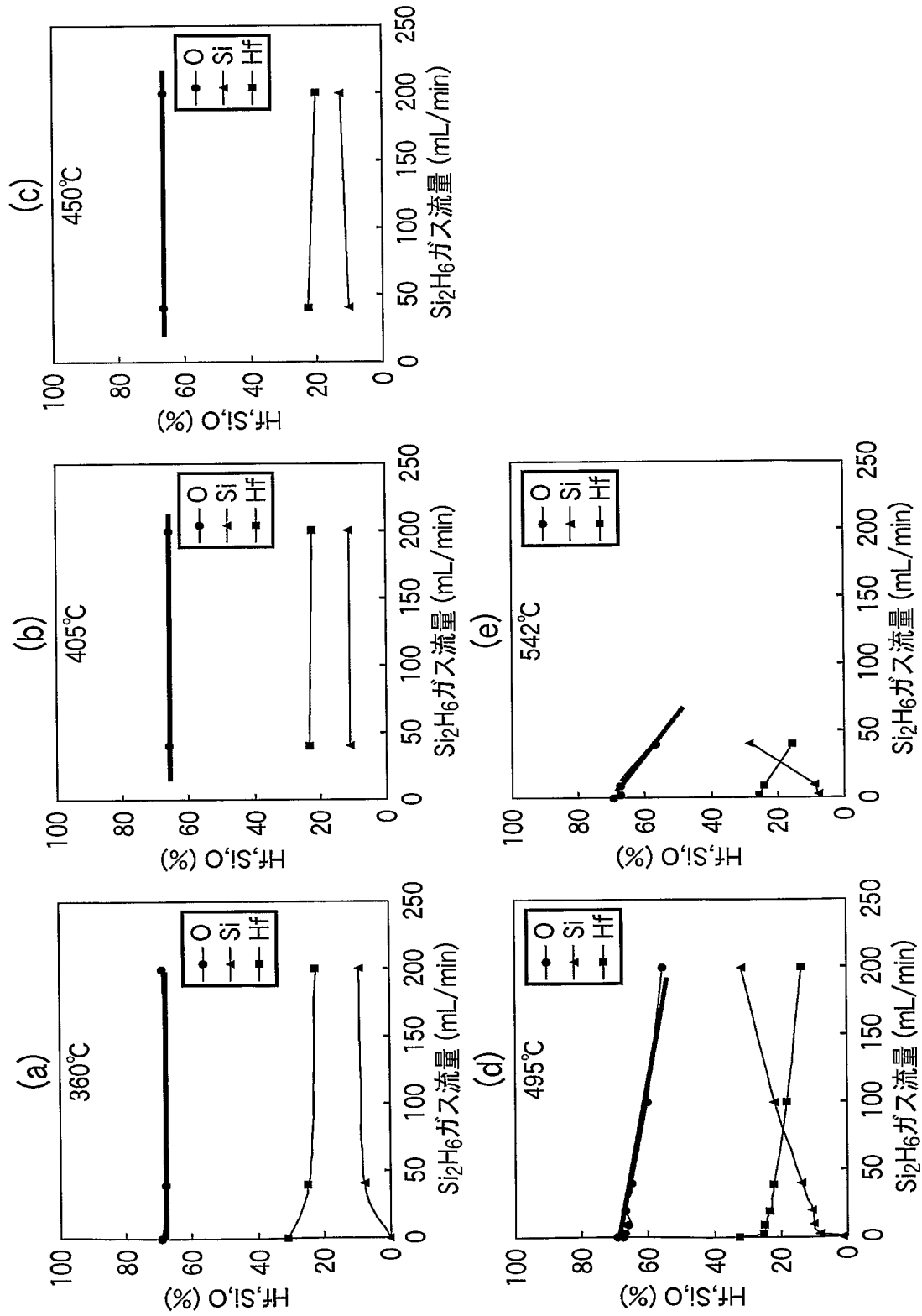
【図 6】



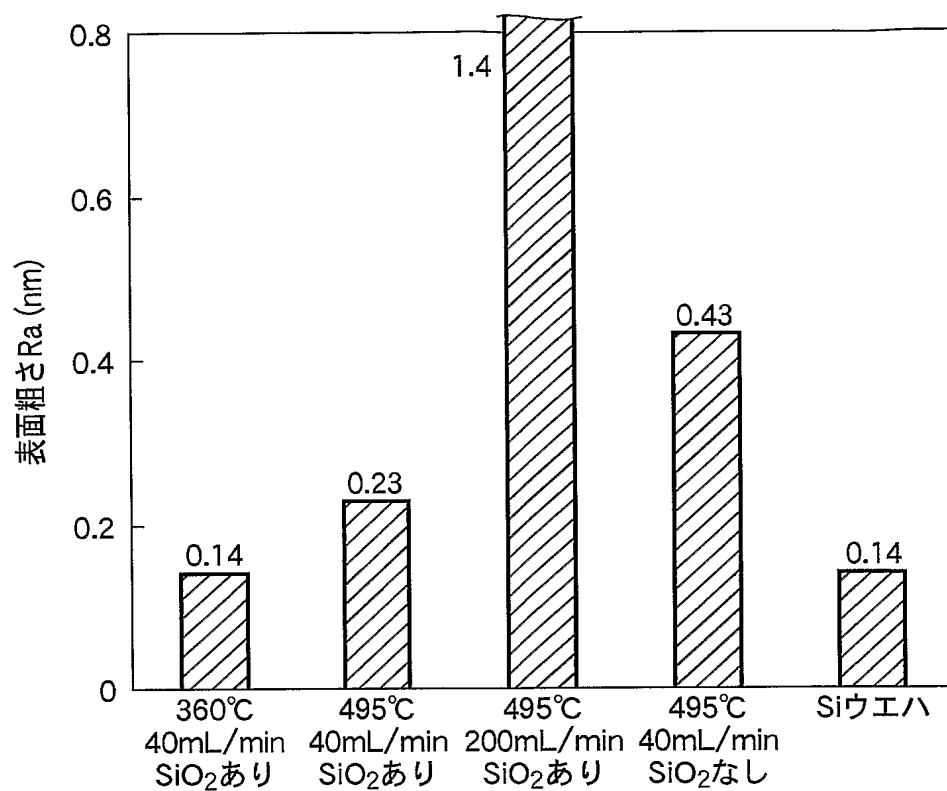
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な金属シリケート膜を成膜することができる成膜方法および成膜装置を提供すること。

【解決手段】 シャワーヘッド 10 を介してチャンバー 1 内に H T B と  $\text{Si}_2\text{H}_6$  ガスを導入し、C V D によりハフニウムシリケート膜を成膜するに際し、サセプタ 2 に埋設したヒーター 5 により成膜温度を、H T B が水酸化ハフニウムとイソブチレンに分解する温度以上で、かつ  $\text{Si}_2\text{H}_6$  ガスの自己分解温度以下、好ましくは 3 5 0 ~ 4 5 0 °C に設定してハフニウムシリケート膜を成膜する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 1 0 5 3 0 0
受付番号	5 0 4 0 0 5 4 5 5 2 0
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 4 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 16 年 3 月 31 日

特願 2 0 0 4 - 1 0 5 3 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 1 9 9 6 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂五丁目3番6号

氏 名

東京エレクトロン株式会社